



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106660909 B

(45) 授权公告日 2021.07.27

(21) 申请号 201580035389.6

D.多伊尔-波特

(22) 申请日 2015.06.22

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 宋莉

申请公布号 CN 106660909 A

(51) Int.CI.

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

(43) 申请公布日 2017.05.10

(30) 优先权数据

1456303 2014.07.02 FR

(56) 对比文件

CN 103328421 A, 2013.09.25

CN 103328421 A, 2013.09.25

WO 2013088195 A1, 2013.06.20

WO 2013088195 A1, 2013.06.20

CN 103313960 A, 2013.09.18

CN 103313960 A, 2013.09.18

WO 2013154059 A1, 2013.10.17

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.28

审查员 吴相国

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2015/051653 2015.06.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02016/001515 FR 2016.01.07

(73) 专利权人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 A.皮加莫 L.万德林格

权利要求书2页 说明书16页 附图8页

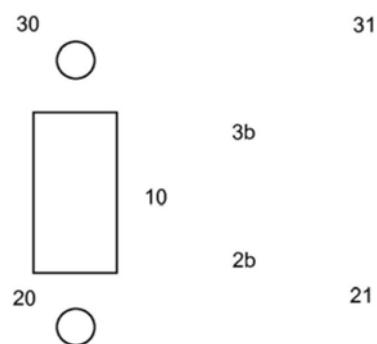
(54) 发明名称

四氟丙烯的生产方法

3a

(57) 摘要

本发明涉及用于生产四氟丙烯的方法,所述方法交替地包括:-在气相中在氟化催化剂的存在下使含氯化合物与氢氟酸反应的至少一个步骤,相对于所述含氯化合物任选地存在的氧气的比例小于0.5摩尔%;-通过使所述氟化催化剂与包含氧化剂的再生流接触而再生所述氟化催化剂的步骤。发明还涉及适合实施该方法的设备。



1. 四氟丙烯的生产方法,其交替地包括:

- 含氯化合物与氢氟酸在气相中在氟化催化剂的存在下反应的至少一个阶段;

- 通过使氟化催化剂与包含氧化剂的再生流接触再生氟化催化剂的阶段,

其中含氯化合物与氢氟酸反应的阶段在完全不存在任何氧化剂的情况下进行,

其中所述氟化催化剂是新鲜再生的,

其中进行所述气相反应:

-5:1-50:1的HF/含氯化合物的摩尔比;

-2-40 s的接触时间;

- 在250-400°C的温度;

其中反应阶段的时间为10-86小时。

2. 如权利要求1中所限定的方法,其中相对于全部再生流,再生流包含至少1mol%的氧气。

3. 如权利要求1或2中所限定的方法,其中在单一反应器中,含氯化合物与氢氟酸反应的阶段相对于再生氟化催化剂的阶段在时间上分开地进行。

4. 如权利要求1或2中所限定的方法,其中含氯化合物与氢氟酸反应的阶段在至少一个第一反应器中,与在至少一个第二反应器中实施再生氟化催化剂阶段同时进行。

5. 如权利要求1-4任一项中所限定的方法,其中四氟丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯。

6. 如权利要求1-4任一项中所限定的方法,其中四氟丙烯为1,3,3,3-四氟丙烯。

7. 如权利要求1-6任一项中所限定的方法,其中含氯化合物选自四氯丙烯、氯三氟丙烯、五氯丙烷和这些的混合物。

8. 如权利要求1-5和7任一项中所限定的方法,其中含氯化合物为2-氯-3,3,3-三氟丙烯,且四氟丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯。

9. 如权利要求1-5和7任一项中所限定的方法,其中含氯化合物为1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷,且四氟丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯。

10. 如权利要求1-4以及6和7任一项中所限定的方法,其中含氯化合物为1-氯-3,3,3-三氟丙烯,且四氟丙烯为1,3,3,3-四氟丙烯。

11. 如权利要求1-10任一项中所限定的方法,其包括:

- 生产含氯化合物的预备阶段,其优选为预备化合物与氢氟酸在气相中在预备氟化催化剂的存在下反应的预备阶段,相对于预备化合物,任选地存在的氧气的比例小于0.05mol%。

12. 如权利要求11中所限定的方法,其中所述反应的预备阶段与如下阶段交替进行:

- 通过使预备氟化催化剂与包含氧化剂的再生流接触而再生预备氟化催化剂的阶段。

13. 如权利要求11和12任一项中所限定的方法,其中预备化合物为1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷,含氯化合物为1-氯-3,3,3-三氟丙烯,且四氟丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯。

14. 如权利要求11-13的任一项中所限定的方法,其包括:

- 在预备反应阶段结束时收集产物流;

- 将该产物流分离成包含氢氯酸和四氟丙烯的第一流和包含氢氟酸和含氯化合物的第二流;

- 使用所述第二流进行含氯化合物与氢氟酸反应的阶段；和
- 任选地，在含氯化合物与氢氟酸反应的阶段结束时收集产物流并使后者在所述预备反应阶段中再循环。

## 四氟丙烯的生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及四氟丙烯(HFO-1234)和特别地2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的生产方法,且还涉及适合用于实施该方法的设备。

### 背景技术

[0002] 温室气体为吸收由地球表面发射的红外辐射的气态组分,因此导致温室效应。它们在大气中浓度的升高是造成全球变暖的因素之一。

[0003] 因此,用在冰箱和空调系统中的氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC)的制造已经相继地由Montreal协议和随后的Kyoto协议所控制。存在开发这样的新分子的需要:其是同样有效的且特别地呈现最小可能全球变暖潜势。氢氟烯烃和特别的HFO-1234yf属于该情形,其中HFO-1234yf是特别有用的化合物。

[0004] 通过氢氯烯烃或特别是氢氯烃的氟化制造氢氟烯烃或氢氟烃是已知的。该氟化反应通常为使用氢氟酸作为氟化剂的催化氟化反应。

[0005] 氟化反应通常必须在高温(大于300°C)下、在气相中、在负载的或体相(bulk)固体催化剂的存在下进行。

[0006] 已知为了保持催化剂的寿命和在反应阶段期间在其表面上限制焦炭的沉积而提供氧化剂、特别是空气或任选的氯气的共同进料(cofeeding)。

[0007] 文献US 8614361描述了通过在高氧气含量的存在下使HCF0-1233xf和HF反应而生产HFO-1234yf的方法。

[0008] 文献US 8618338描述了在两个阶段中制造氟烯烃的方法,特别地,为了获得中间产物HCF0-1233xf,在液相中始自1,1,2,3-四氯丙烯(HC0-1230xa)的反应的第一阶段,和为了获得HFO-1234yf,在气相中始自HCF0-1233xf的反应的第二阶段。

[0009] 文献WO 2013/088195教导了在两个阶段中生产HFO-1234yf的方法,为了获得中间产物HCF0-1233xf,1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷(HCC-240aa)在气相中的氟化第一阶段,和随后为了获得HFO-1234yf,在气相中始自HCF0-1233xf的反应的第二阶段。

[0010] 文献WO 2012/098421和WO 2012/098422教导了氟化催化剂的活化和再生。

[0011] 文献WO 2013/182816描述了在反应器中交替实施催化反应阶段和催化剂再生阶段的化学反应方法。

[0012] 仍存在改善HFO-1234化合物例如HFO-1234yf的生产方法的需要,且特别地仍存在以高产率和高纯度制造这些化合物的需要。

### 发明内容

[0013] 发明首先涉及四氟丙烯的生产方法,其交替地(两者择一地,alternatively)包括:

[0014] -含氯化合物和氢氟酸在气相中、在氟化催化剂存在下进行反应的至少一个阶段,

- 相对于含氯化合物,任选存在的氧气比例小于0.05mol%;
- [0015] -通过使氟化催化剂与包含氧化剂的再生流接触的再生氟化催化剂的阶段。
- [0016] 根据一项实施方式,含氯化合物与氢氟酸反应的阶段基本上在不存在氧气且优选基本上不存在任何氧化剂下的情况下进行。
- [0017] 根据一项实施方式,相对于全部再生流,所述再生流含有至少1mol%的氧气。
- [0018] 根据一项实施方式,含氯化合物与氢氟酸反应的阶段在单个反应器中,相对于氟化催化剂再生阶段在时间上单独地(separately)进行。
- [0019] 根据一项实施方式,含氯化合物与氢氟酸反应的阶段在至少一个第一反应器中,与在至少一个第二反应器中的氟化催化剂再生阶段同时进行。
- [0020] 根据一项实施方式,四氟丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯。
- [0021] 根据一项实施方式,四氟丙烯为1,3,3,3-四氟丙烯。
- [0022] 根据一项实施方式,含氯化合物选自四氯丙烯、氯三氟丙烯、五氯丙烷和这些的混合物。
- [0023] 根据一项实施方式,含氯化合物为2-氯-3,3,3-三氟丙烯,且四氟丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯。
- [0024] 根据一项实施方式,含氯化合物为1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷,且四氟丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯。
- [0025] 根据一项实施方式,含氯化合物为1-氯-3,3,3-三氟丙烯,和四氟丙烯为1,3,3,3-四氟丙烯。
- [0026] 根据一项实施方式,所述方法包括:
- [0027] -生产含氯化合物的预备(前置,初步,preliminary)阶段,其优选为预备化合物与氢氟酸在气相中在预备氟化催化剂的存在下反应的预备阶段,相对于预备化合物,任选地存在的氧气比例小于0.05mol%。
- [0028] 根据一项实施方式,反应的预备阶段与以下交替进行:
- [0029] -通过使预备氟化催化剂与包含氧化剂的再生流接触而再生预备氟化催化剂的阶段。
- [0030] 根据一项实施方式,预备化合物为1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷,含氯化合物为1-氯-3,3,3-三氟丙烯,且四氟丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯。
- [0031] 根据一项实施方式,所述方法包括:
- [0032] -在预备反应阶段结束时收集产物流;
- [0033] -将所述产物流分离成包含氢氯酸和四氟丙烯的第一流和包含氢氟酸和含氯化合物的第二流;
- [0034] -使用所述第二流进行含氯化合物与氢氟酸反应的阶段;和
- [0035] -任选地,在含氯化合物与氢氟酸反应的阶段结束时收集产物流,且将后者再循环到预备反应阶段中。
- [0036] 本发明还涉及用于生产四氟丙烯的设备,其包括至少一个包含氟化催化剂床的气相氟化反应器,为了可交替地进料通过以下设置所述气相氟化反应器:
- [0037] -用于以包含含氯化合物和氢氟酸的反应流进料的系统,相对于含氯化合物,在该反应流中任选存在的氧气比例小于0.05mol%;和

- [0038] -用于以包含氧化剂的再生流进料的系统。
- [0039] 根据一项实施方式,反应流基本上不含氧气,且优选不含任何氧化剂。
- [0040] 根据一项实施方式,相对于全部再生流,再生流包含至少1mol%的氧气。
- [0041] 根据一项实施方式,所述设备包括单个反应器,设置所述反应器以便通过用于以反应流的进料系统和用于以再生流的进料系统交替地进料。
- [0042] 根据一项实施方式,设备包括多个反应器,设置每个反应器以便通过用于以反应流进料的系统和用于以再生流进料的系统交替地进料。
- [0043] 根据一项实施方式,如此设置该设备:当反应器通过用于以反应流进料的系统进料时,另一个反应器通过用于以再生流进料的系统进料。
- [0044] 根据一项实施方式,将所述设备设置为:
- [0045] -用于以反应流进料的系统在底部向所述反应器进料,且用于以再生流进料的系统在底部向所述反应器进料;或
- [0046] -用于以反应流进料的系统在底部向所述反应器进料,且用于以再生流进料的系统在顶部向所述反应器进料;或
- [0047] -用于以反应流进料的系统在顶部向所述反应器进料,且用于以再生流进料的系统在底部向所述反应器进料;或
- [0048] -用于以反应流进料的系统在顶部向反应器进料,且用于以再生流进料的系统在顶部向反应器进料。
- [0049] 根据一项实施方式:
- [0050] -四氟丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯;或
- [0051] -四氟丙烯为1,3,3,3-四氟丙烯。
- [0052] 根据一项实施方式,含氯化合物选自四氯丙烯、氯三氟丙烯、五氯丙烷和这些的混合物;且优选地:
- [0053] -含氯化合物为2-氯-3,3,3-三氟丙烯,且四氟丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯;或
- [0054] -含氯化合物为1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷,且四氟丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯;或
- [0055] -含氯化合物为1-氯-3,3,3-三氟丙烯,且四氟丙烯为1,3,3,3-四氟丙烯。
- [0056] 根据一项实施方式,所述设备包括:
- [0057] -至少一个用于生产含氯化合物的单元,其优选地为至少一个预备氟化反应器;将其设置成通过以下进料:
- [0058] -用于以反应介质进料的系统,所述反应介质包含预备化合物和氢氟酸,相对于预备化合物该反应流中任选存在的氧气比例小于0.05mol%。
- [0059] 根据一项实施方式,还将预备氟化反应器设置为通过用于以包含氧化剂的再生流进料的系统进料。
- [0060] 根据一项实施方式,预备化合物为1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷,含氯化合物为1-氯-3,3,3-三氟丙烯,且四氟丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯。
- [0061] 根据一项实施方式,所述设备包括:
- [0062] -至少一个第一催化氟化反应器;
- [0063] -至少一个第二催化氟化反应器;

- [0064] -与所述第一催化氟化反应器出口连接的用于收集产物流的系统；
- [0065] -通过用于收集产物流的系统进料的分离单元；
- [0066] -与所述分离单元出口连接的第一收集管道和第二收集管道，设置所述第一收集管道以便输送包含氢氯酸和四氟丙烯的流，且设置所述第二收集管道以便输送包含氢氟酸和含氯化合物的流；
- [0067] -与所述第二反应器出口连接的中间产物收集系统；
- [0068] -用于以反应介质进料的第一系统，将其配置成向第一反应器进料，其本身通过中间产物收集系统进料；
- [0069] -用于以反应介质进料的第二系统，将其配置成向二反应器进料，其本身通过第二收集管道进料；
- [0070] -用于以再生流进料的系统，将其配置成向第一反应器和/或第二反应器进料；和
- [0071] -用于收集通过再生得到的气体流的系统。
- [0072] 根据一项实施方式，所述设备包括至少两个第二反应器，将其设置成当这些反应器之一通过用于以反应流进料的第二系统进料时，另一个反应器通过用于以再生流进料的系统进料。
- [0073] 根据一项实施方式，所述设备包括至少两个第一反应器和至少两个第二反应器，将其设置成当第一反应器的之一和第二反应器之一分别通过用于以反应流进料的第一系统和用于以反应流进料的第二系统进料时，其他第一反应器和其他第二反应器通过用于以再生流进料的系统进料；且优选地将其设置成使得得自用于以再生流进料的系统的同一再生流相继地通入第一反应器且然后通入第二反应器或者相继地通入第二反应器且然后通入第一反应器。
- [0074] 根据一项实施方式，所述设备包括单个第二反应器，对其进行设置以便通过用于以反应流进料的第二系统或通过用于以再生流进料的系统顺序进料。
- [0075] 根据一项实施方式，所述设备包括单个第一反应器和单个第二反应器，对其进行设置以便通过用于以反应流进料的第二系统或通过用于以再生流进料的系统顺序进料；且优选将其地设置成得自用于以再生流进料的系统的同一再生流相继地通入第一反应器且然后通入第二反应器或相继地通入第二反应器且然后通入第一反应器。
- [0076] 发明还涉及组合物，其包括四氟丙烯且以摩尔比例计包含：
- [0077] -小于100ppm的氯甲烷；和/或
- [0078] -小于100ppm的1,1-二氟乙烷；和/或
- [0079] -小于100ppm的氟甲烷；和/或
- [0080] -小于100ppm的二氟甲烷。
- [0081] 根据一项实施方式，四氟丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯。
- [0082] 根据一项实施方式，所述组合物以摩尔比例计包含：
- [0083] -小于50ppm的氯甲烷；和/或
- [0084] -小于50ppm的1,1-二氟乙烷；和/或
- [0085] -小于50ppm的氟甲烷；和/或
- [0086] -小于50ppm的二氟甲烷。
- [0087] 本发明可克服现有技术的缺点。本发明更特别地提供HFO-1234 (且特别是HFO-

1234yf)的生产方法,其具有高产率且其提供高纯度的期望的产物。

[0088] 这由本发明人借助如下发现而实现:只要提供中间产物再生阶段,一些氟化反应阶段可在基本上不存在氧化剂例如氧气下的情况下进行,同时在预定的时间段氟化催化剂的寿命没有受到可察觉地影响。

[0089] 由此得到的优势在于:获得了更高纯度的HF0-1234气流,由于其是在反应期间基本上不存在氧气的情况下获得的。碳的氧化物以及还有包含一个或两个碳的化合物的含量相对于现有技术的明显减少。因此简化了所需产物的下游处理和最终纯化,保证了优选以按重量计大于或等于98%、有利地大于或等于99%且非常有利地大于或等于99.8%的纯度获得最终产物。共同产生的氢氯酸还更容易回收。

## 附图说明

[0090] 图1a和1b示意性地表示根据本发明的处于两种不同操作(运行)设置的仅具有一个催化氟化反应器的设备的实施方式。

[0091] 图2a和2b示意性地表示根据本发明的处于两种不同操作设置的具有两个催化氟化反应器的设备的实施方式。

[0092] 图3示意性地表示根据本发明的处于特定的操作设置的具有三个催化氟化反应器的设备的实施方式。

[0093] 图4a和4b示意性地表示根据本发明的处于两种不同的操作设置的仅具有一个催化氟化反应器的设备的实施方式。

[0094] 图5a和5b示意性地表示根据本发明的处于两种不同操作设置的具有两个催化氟化反应器的设备的实施方式。

[0095] 图6示意性地表示根据本发明的处于特定操作设置的具有三个催化氟化反应器的设备的实施方式。

[0096] 图7-11示意性地表示根据本发明的用于在两个阶段制造HF0-1234yf的设备的实施方式。

## 具体实施方式

[0097] 现在在以下说明书中更详细地且非限制性地对发明进行描述。

[0098] 除非另有提及,所说明的百分比和比例为以重量计的值。

[0099] 发明提供通过催化气相氟化制造HF0-1234;根据本发明,该催化氟化与氟化催化剂的再生交替进行。在一些实施方式中,发明提供在若干个氟化阶段制造HF0-1234。

[0100] 用于制造HF0-1234的氟化反应

[0101] 发明提供至少一个氟化阶段,可从含氯化合物制造HF0-1234。

[0102] 特别地,HF0-1234可为以顺式或反式或者以顺式和反式的混合形式的HF0-1234ze (1,3,3,3-四氟丙烯)或HF0-1234yf。

[0103] “含氯化合物”应理解为意指包含一个或多个氯原子的有机化合物。该化合物优选包含三个碳原子。

[0104] 该含氯化合物优选为具有选自F、Cl、I和Br(优选选自F和Cl)的取代基且包含至少一个Cl取代基的丙烷或丙烯。

- [0105] 还应将“含氯化合物”理解为意指多种化合物的混合物。
- [0106] 优选地,含氯化合物为四氯丙烯、氯三氟丙烯、五氯丙烷或这些的混合物。
- [0107] 在一项实施方式中,为了制造HF0-1234yf,含氯化合物为2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233xf)。
- [0108] 在另一项实施方式中,为了制造HF0-1234ze,含氯化合物为1-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233zd)。
- [0109] 在另一项实施方式中,为了制造HF0-1234yf,含氯化合物为1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)或1,1,2,2,3-五氯丙烷(HCC-240aa)或两者的混合物。
- [0110] 根据又一项实施方式,为了制造HF0-1234yf,含氯化合物为2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(HCFC-243db)。
- [0111] 根据又一项实施方式,为了制造HF0-1234yf,含氯化合物为1,1,2,3-四氯丙烯(HC0-1230xa)或2,3,3,3-四氯丙烯(HC0-1230xf)或这两种化合物的混合物。
- [0112] 用于产生HF0-1234的含氯化合物的转化可为直接转化或间接转化(即涉及中间产物)。
- [0113] 用于产生HF0-1234的含氯化合物的氟化在包括氟化催化剂床的一个或多个气相氟化反应器中进行。
- [0114] 所使用的催化剂可例如是基于金属的,其包括该金属的卤氧化物或卤化物或过渡金属氧化物或衍生物。可提及例如 $\text{FeCl}_3$ 、氟氧化铬、氧化铬(其任选地经历氟化处理)、氟化铬和它们的混合物。其它可能的催化剂为负载在碳上的催化剂、基于锑的催化剂或基于铝的催化剂(例如 $\text{AlF}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、氟氧化铝和氧化铝的氟化物(fluorure d' alumine))。
- [0115] 通常可使用氟氧化铬、氟化铝、氟氧化铝或包含金属(例如Cr、Ni、Fe、Zn、Ti、V、Zr、Mo、Ge、Sn、Pb、Mg或Sb)的负载的或未负载的催化剂。
- [0116] 在这方面,可参考文献WO 2007/079431(第7页的1-5和28-32行)、文献EP 939071(第[0022]段落)、文献WO 2008/054781(第9页22行至第10页的34行)和文献WO 2008/040969(权利要求1),其中这些文献被明确地引用。
- [0117] 催化剂更特别优选基于铬,且其更特别地为包含铬的混合催化剂。
- [0118] 根据一项实施方式,使用包含铬和镍的混合催化剂。Cr/Ni摩尔比(基于金属元素)通常为0.5-5、例如0.7-2、例如大约1。催化剂可包含0.5-20重量%的铬和0.5-20重量%的镍、优选铬和镍各自2为-10%。
- [0119] 所述金属可以金属形式或以衍生物例如氧化物、卤化物或卤氧化物的形式存在。这些衍生物优选地通过催化性金属的活化而获得。
- [0120] 载体优选包括铝例如氧化铝、活化的氧化铝或铝的衍生物(例如卤化铝和卤氧化铝)、例如描述于文献US 4 902 838中的那些或通过上述活化工艺获得的那些。
- [0121] 催化剂可包括在已经或尚未经历活化的载体上的活化或未活化形式的铬和镍。
- [0122] 可参考文献WO 2009/118628(特别地,第4页30行至第7页16行),该文献被明确地引用于此。
- [0123] 另一项优选的实施方式基于包含铬和选自Mg和Zn的至少一种元素的混合催化剂。Mg或Zn/Cr的原子比优选为0.01-5。
- [0124] 所述催化剂在其使用之前优选地经历使用空气、氧气或氯气和/或使用HF的活化。

[0125] 例如,所述催化剂优选地经历使用空气或氧气和HF,在100-500℃、优选250-500℃、且更特别300-400℃的温度下的活化。活化时间优选为1-200h和更特别地为1-50h。

[0126] 该活化之后为在氧化剂、HF和有机化合物的存在下的最终氟化活化阶段。

[0127] HF/有机化合物的摩尔比优选为2-40,且氧化剂/有机化合物的摩尔比优选为0.04-25。最终活化的温度优选为300-400℃,且其持续时间优选为6-100h。

[0128] 可以进行气相氟化反应:

[0129] -1:1-150:1、优选3:1-100:1、且更特别优选5:1-50:1的HF/含氯化合物的摩尔比;

[0130] -1-100s、优选1-50s且更特别地2-40s的接触时间(将催化剂体积除以被调节到操作温度和压力的总进入流);

[0131] -0.1-50巴、优选0.3-15巴范围的绝对压力;

[0132] -在100-500℃、优选200-450℃、且更特别地250-400℃的温度(催化剂床的温度)。

[0133] 构成所述反应介质的流除HF和含氯化合物之外可包括另外的化合物、特别是其它的卤代烃或卤代氢化烯烃(haloxydroolefins)。

[0134] 反应阶段的时间典型地为10-2000小时、优选50-500小时、和更特别优选70-300小时。

[0135] 根据本发明,任选地存在于反应介质中的氧气相对于含氯化合物的比例小于0.05摩尔%、更优选小于0.02摩尔%或小于0.01摩尔%。可存在痕量的氧气但是氟化阶段优选地在基本上不存在氧气或在完全不存在氧气的条件下进行。

[0136] 优选地,任选地存在于反应介质中的任何氧化剂(例如氧气和氯气)相对于含氯化合物的比例小于0.05摩尔%、更优选地小于0.02摩尔%或小于0.01摩尔%。可存在痕量的氧化剂,但是所述阶段优选地在基本上不存在氧化剂或在完全不存在氧化剂的条件下进行。

[0137] 得自为产生HF-1234的含氯化合物的氟化阶段的产物流可经历合适的处理(蒸馏、洗涤等),以回收纯化形式的HF-1234并将其从所存在的其它化合物(HCl、未反应的HF、未反应的含氯化合物、其它有机化合物)分离出。一个或多个流可经历再循环。

[0138] 特别地,HCl可经历根据描述于申请FR 13/61736(明确地将其引用)中的工艺的纯化。

#### [0139] 催化剂的再生

[0140] 在用于实施为产生HF-1234进行含氯化合物的氟化的各反应器中,所述氟化可在氧气存在下与再生催化剂的阶段交替进行。

[0141] 例如,当含氯化合物的转化下降到低于预定阈值(例如50%)时可从反应阶段转到再生阶段。

[0142] 如果需要,事先提供包括使反应气相解压的过渡时间段。在其之后可以是用惰性气体进行冲洗的阶段或者置于真空之中,目的在于完全除去所存在的反应物。

[0143] 再生流优选地总共包含至少1摩尔%的氧气。其可为纯的空气但是该流可还可以在0-95%、优选5-85%且更特别优选10-80%之间变化的比例包含用于提供一定程度的稀释作用的惰性气体,例如氮气、氩气、氦气或氢氟酸。优选保持再生流的流速足够高以阻止外部扩散条件。

[0144] 再生阶段的温度具有例如100-500℃、优选200-450℃且更特别优选250-400℃的

值。在与反应阶段相同的温度进行再生是可行的。

[0145] 再生阶段的压力具有例如大气压力-15巴的绝对压力的值。其优选约等于大气压力。

[0146] 再生阶段的时间典型地为10-2000小时、优选50-500小时且更特别优选70-300小时。

[0147] 所述再生可相对于在反应期间使用的流的方向同向或反向进行。

[0148] 该再生阶段可恢复所述催化剂的初始活性。因此,若干个循环可被连接在一起,而不显著地不利影响所述催化剂的活性,这可增加其寿命。

[0149] 再生阶段结束之时,可将反应器置于真空以在重新引入有机化合物之前除去所引入的惰性气体和氧气。

[0150] 根据本发明的用于实施上述氟化阶段的设备

[0151] 以上所述的氟化阶段可用单个反应器进行。在该情况下,后者在反应和再生中交替地操作。因而,生产是非连续的。

[0152] 否则,上述氟化阶段可用多个反应器、例如两个、三个或超过三个反应器进行。在该情况下,可能操作至少一个反应器进行反应,同时操作至少另一个反应器进行再生,且因此任选地提供连续生产。

[0153] 参考图1a和1b,对使用仅一个反应器的实施方式进行描述。

[0154] 然后,所述设备包括能够通过用于以反应流进料的系统2a或用于以再生流进料的系统2b进料的反应器10。

[0155] 用于收集产物流的系统3a和用于收集得自再生的气体流的系统3b这两者在反应器10的出口连接。

[0156] “用于进料的系统”和“用于收集系统”应理解为意指单个管道或若干个管道的组合。

[0157] 提供入口处的阀系统20和出口处的阀系统30从而可在分别用于进料的系统和用于收集的系统之间切换。

[0158] 在反应阶段期间(图1a),将入口处的阀系统20放置成通过用于以反应流进料的系统2a向反应器10进料,且将出口处的阀系统30放置成由反应器10向这用于收集产物流的系统3a进料:其将所述产物流引向用于生产气体的下游处理的单元。

[0159] 在再生阶段期间(图1b),将入口处的阀系统20放置成通过用于以再生流进料的系统2b向反应器10进料,且将出口处的阀系统30放置成由反应器10向用于收集得自再生的气体流的系统3b进料:其将得自再生的气体流引向用于这些气体的下游处理单元。

[0160] 反应器10交替地将生产的时间段和再生的时间段顺序地连接在一起。生产是不连续的。

[0161] 参考图2a和2b,现在对使用两个反应器的实施方式进行描述。

[0162] 在第一种设置(图2a)中,反应阶段在第一反应器10中进行,且再生阶段在第二反应器11中进行。在第二种设置(图2b)中,反应阶段在第二反应器11中进行,且再生阶段在第一反应器10中进行。通过这种方式,生产是连续的。

[0163] 反应器10、11各自配有在各自入口处的阀系统20、21且还配置有在各自出口处的阀系统30、31,从而可从一种设置转换到另一种。可提供如所示的,由两个反应器10,11共享

的用于以反应流进料的系统2a、用于以再生流进料的系统2b、用于收集产物流的系统3a和用于收集得自再生的气体流的系统3b,或者提供专用于各反应器10、11的单独的系统。

[0164] 参考图3,现在对具有三个反应器的实施方式进行描述。

[0165] 在所示设置中,反应阶段在第一反应器10中进行,第二反应器11在等待中,且再生阶段在第三反应器12中进行。等待阶段是反应器已经被再生且准备好被再次用于所述反应中的状态。在其它未示出的设置中,反应器10、11、12的状态轮流切换。通过这种方式,可保证连续生产。

[0166] 各反应器10、11、12配置有在各自入口处的阀系统20、21、22且还设置有在各自出口处的阀系统30、31、32,从而可从一种设置转换到另一种。可提供如所示的,由三个反应器10、11、12所共享的用于以反应流进料的系统2a、用于以再生流进料的系统2b、用于收集产物流的系统3a和用于收集得自再生的气体流的系统3b,或者提供专用于各反应器10、11、12的不同的系统。

[0167] 在图1a、1b、2a、2b和3的实施方式中,对于氟化和再生,反应器中的流在相同的方向上定向。

[0168] 根据可替代的形式,反应器中的流在氟化和再生之间可在相反方向上取向。

[0169] 因此,仅有一个反应器10的实施方式呈现在图4a和4b中,其类似于图1a和1b的实施方式,除了所述流在氟化和再生之间是反转的。例如,如果用于以反应流进料的系统2a在底部向反应器10进料,那么用于以再生流进料的系统2b在顶部向反应器10(或者反之亦然)。同样地,如果用于收集产物流的系统3a在反应器10的顶部连接,那么用于收集由再生产生的气体流的系统3b在反应器10的底部连接(或者反之亦然)。

[0170] 类似地,具有两个反应器10的实施方式呈现在图5a和5b中,其类似于图2a和2b的实施方式,除了所述流在氟化和再生之间是反转的。例如,如果用于以反应流进料的系统2a在底部向反应器10、11进料,那么用于以再生流进料的系统2b在顶部向反应器10、11进料(或者反之亦然)。类似地,如果用于收集产物流的系统3a在反应器10、11的顶部连接,那么用于收集得自再生的气体流的系统3b在反应器10、11的底部连接(或者反之亦然)。

[0171] 类似地,具有三个反应器10、11、12的实施方式呈现在图6中:其类似于图3的实施方式,除了所述流在氟化和再生之间是反转的。例如,如果用于以反应流进料的系统2a在底部向反应器10、11、12进料,那么用于以再生流进料的系统2b在顶部向反应器10、11、12进料(或者反之亦然)。类似地,如果用于收集产物流的系统3a在反应器10、11、12顶部连接,那么用于收集由再生产生的气体流的系统3b在反应器10、11、12的底部连接(或者反之亦然)。

[0172] 在若干个阶段中根据发明的方法

[0173] 在一些实施方式中,发明提供若干个连续的反应阶段且优选地:首先,上述含氯化合物的生产的预备阶段;然后,相继地,氟化含氯化合物以得到HF0-1234的阶段。

[0174] 优选地,所述预备阶段本身为氟化阶段。

[0175] 在该情况下,该阶段将预备化合物转化成上述含氯化合物。在这样的情况下,应该注意,含氯化合物包括至少一个氟原子(因为其得自氟化阶段)且还包括至少一个氯原子(因为其相继地经历上述氟化阶段以提供HF0-1234)。

[0176] “预备化合物”有利地为包括至少两个氯原子(且其比“含氯化合物”包括更多个氯原子)的有机化合物(优选具有三个碳原子)。

[0177] 预备化合物可优选地为具有选自F、Cl、I和Br(优选F和Cl)的取代基且包括至少两个Cl取代基的丙烷或丙烯。丙烷是更特别优选的。

[0178] 应理解,“预备化合物”也理解成意指多种化合物的混合物。

[0179] 根据一种优选的实施方式,为了制造HF0-1234yf,预备化合物为HCC-240db或HCC-240aa或两种的混合物,且含氯化合物为HCF0-1233xf。

[0180] 根据又一项实施方式中,为了制造HF0-1234yf,预备化合物为HCFC-243db,且含氯化合物为HCF0-1233xf。

[0181] 根据又一项实施方式中,为了制造HF0-1234yf,预备化合物为HCO-1230xa或HCO-1230xf或这两种化合物的混合物,且含氯化合物为HCF0-1233xf。

[0182] 预备化合物向含氯化合物的转化可为直接转化或间接转化(即,涉及中间产物)。

[0183] 可在液相中进行预备化合物的氟化以产生含氯化合物。然而,优选地,所述氟化是在氟化催化剂的存在下的气相氟化。其可在串联或并联的一个或多个氟化反应器中进行。

[0184] 氟化催化剂可为与上述用于氟化含氯化合物以产生HF0-1234的相同类型的氟化催化剂。与催化剂活化相关的以上描述同样适用。

[0185] 特别地,可进行预备化合物在气相中氟化以产生含氯化合物的反应:

[0186] -以3:1-100:1、优选5:1-50:1的HF/有机化合物的摩尔比(术语“有机化合物”表示所有的包含一个或多个碳原子的反应介质的化合物);

[0187] -在0.1-50巴、优选0.3-15巴范围内的绝对压力下;

[0188] -以1-100s、优选1-50s且更特别地2-40s的接触时间(催化剂体积除以调节至操作温度和压力的总进入流);

[0189] -在100-500°C、优选200-450°C且更特别地250-400°C的温度(催化剂床的温度)。

[0190] 构成反应介质的流除HF和预备化合物之外可还包括另外的化合物、特别的其它卤代烃或卤代烯烃。所述流可例如已经包括HF0-1234级分。

[0191] 根据一种优选的实施方式,在所述反应介质中不存在或基本上不存在氧气(且任选地不存在或基本上不存在其它氧化剂)。

[0192] 因此,在不需要进行氧气或氧化剂的流的中间分离的情况下,还避免了氧气或氧化剂在后续氟化阶段的存在。

[0193] 预备化合物反应产生含氯化合物的阶段的持续时间典型地为10-2000小时、优选50-500小时、且更特别优选70-300小时。

[0194] 在该反应阶段结束时,收集产物的流,所述产物的流特别地包括含氯化合物、未反应的预备化合物、HF、HC1、任选的HF0-1234和任选的第二产物特别地例如1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFC-245cb)。

[0195] 该产物流可随后直接进料到氟化含氯化合物以产生上述的HF0-1234yf的阶段。

[0196] 替代地,可分离(例如通过蒸馏)该产物流以提供例如包括HC1和任选的HF0-1234的第一流以及包括HF和含氯化合物的第二流。所述蒸馏可例如在-90至150°C、优选-85至100°C的温度下且在0.1-50巴(绝对压力)、且优选地0.3-5巴(绝对压力)的压力下进行。

[0197] 可将第一流引导至用于制造酸的单元以制造HC1和HF0-1234。HF0-1234和中间产物可通过已知手段例如萃取、洗涤、通过沉降的分离和优选的蒸馏手段而回收。

[0198] 应该注意,根据本发明,上述两个氟化阶段的至少一个可与具有氧化剂的流的一

个或多个反应器的再生阶段交替进行,正如以上氟化含氯化合物以产生HF0-1234所描述的。因此,以上描述类推地适用于(包括图1a至6中所示的不同的可行设备相关的描述):

[0199] -再生与预备化合物的氟化交替进行以产生含氯化合物;

[0200] -或,再生与氟化含氯化合物以产生HF0-1234交替进行;

[0201] -或,再生与氟化预备化合物以产生含氯化合物交替进行和与氟化含氯化合物以产生HF0-1234这两者交替。

[0202] 取决于反应条件和催化剂的性质,催化剂失活的倾向可不同,因此有这些多种可能的情形。

[0203] 在两个阶段生产HF0-1234yf的方法

[0204] 现在给出与从HCC-240db开始(其被理解成还可替代地使用HCC-240aa或两者的混合物)在两个阶段生产HF0-1234yf相关的多个实施方式的描述:转化HCC-240db以产生HCF0-1233xf的第一阶段和然后的转化HCF0-1233xf以产生HF0-1234yf的第二阶段,这些阶段在连续的反应器中进行。

[0205] 参考图7,根据一项实施方式,根据本发明的设备可因此包括用于实施HCF0-1233xf的制备阶段的第一氟化反应器40。应理解,还可替代地使用以串联和/或以并联操作的多个反应器。

[0206] 该第一氟化反应器40通过用于以反应介质进料(包括HF和HCC-240db)的第一系统39进料。

[0207] 用于收集产物流的系统41放置在第一氟化反应器40的出口处,该收集系统向分离单元42进料。该分离单元42可特别地为上述蒸馏单元。

[0208] 在分离单元42的出口处提供第一收集管道43和第二收集管道44。将第一收集管道43设置成输送包括具体的HC1和HF0-1234yf的流,且将第二收集管道44设置成输送包括具体的HF和HCF0-1233xf的流。

[0209] 第一收集管道43向另外的处理单元(未示出)进料,另外的处理单元可特别地包括用于制造酸的单元,而第二收集管道44提供对至少一个第二气相氟化反应器48的再循环,所述第二气相氟化反应器48被用来氟化HCF0-1233xf以产生HF0-1234yf。因此,该第二收集管道44也可被描述成再循环管道。该第二反应器48通过用于以反应介质进料的第二系统46进料,该第二系统46自身一方面通过第二收集管道44且另一方面通过用于以HF进料的系统45进料。

[0210] 中间产物收集系统47在第二反应器48的出口处连接。该收集系统继而向第一反应器40的用于以反应介质进料的第一系统39进料。通过用于以HCC-240db进料的系统38供给HCC-240db。

[0211] 优选地,在该设备中且在所有氟化阶段中,所述流中任选存在的氧气相对于主要的(占主导的)有机化合物的比例小于0.05摩尔%、更优选小于0.02摩尔%或小于0.01摩尔%。可存在痕量的氧气,但是优选在氟化HCC-240db以产生HF0-1234yf的整个过程在基本上不存在氧气下或者在完全不存在氧气条件下进行。

[0212] 优选地,任选地存在反应介质于中的任何氧化剂(例如氧气和氯气)相对于主要的有机化合物的比例小于0.05摩尔%、更优选地小于0.02摩尔%或小于0.01摩尔%。痕量的氧化剂可任选地存在,但是优选地,氟化HCC-240db以产生HF0-1234yf而的整个过程在基本

上不存在氧化剂下或者在完全不存在氧化剂的条件下进行。

[0213] 根据本发明,提供与氟化交替进行的催化剂的再生。该再生可涉及第一反应器40或第二反应器48或所述反应器40、48两者。所述再生可如上述地使用氧化剂流进行。再生所需的手段未在图7中示出,但是与以上述的那些类似。

[0214] 替代形式在图8中进行说明。它和图7的实施方式相同,除了提供两个第二反应器48a、48b代替单个第二反应器48。如结合图2a和2a所述地,将这些设置成以氟化模式和以再生模式交替地运行。

[0215] 因此,通过控制入口处的阀系统20、21和出口处的阀系统30、31,布置:

[0216] -在一个阶段中,第二反应器48a之一以氟化模式运行,即其由用于以反应介质进料的第二系统46进料且向中间产物收集系统47进料,而另一个第二反应器48b的以再生模式运行,即其由用于以再生流进料的系统49进料且自身向用于收集得自再生的气体流的系统50进料;

[0217] -在另一阶段中,两个反应器48a、48b的设置被反转。

[0218] 应该注意,在图8中,以和氟化相同的方向进行的再生已经被示出。然而,这些流也可反转,正如结合图5a和5b所述的。

[0219] 另一个替代形式在图9中进行说明。其和图8的实施方式相同,除了不仅设置两个第二反应器48a、48b而且设置两个第一反应器40a、40b代替单个第一反应器。将这两个第一反应器设置成以氟化模式和再生模式择一地运行,如上结合图2a和2b所述的。

[0220] 在该图中所示的第一阶段中,用于以反应介质进料的第二系统46向两个第二反应器之一48a进料。中间产物收集系统47在该第二反应器48a的出口处连接,其可收集中间产物流。其向用于以反应介质进料的第一系统39(还有用于以HCC-240db进料的系统38)进料,该第一系统39自身向两个第一反应器之一40a进料。

[0221] 用于收集产物流的系统41在该第一反应器40a的出口处连接。

[0222] 用于以再生流进料的系统49向另一个第二反应器48b进料,优选同时地。用于得自再生的气体流的中间收集的系统52与该第二反应器48b在出口处连接且在入口处向另一个第一反应器40b进料。用于得自再生的气体流的中间收集的系统50与该第一反应器40b在出口处连接。

[0223] 替代地,可在两个反应器48b、40b之间提供具有另外的再生流的中间进料器(intermediate feeding)。又替代地,可提供通过独立于这两个反应器48b、40b的流的再生。

[0224] 又替代地,根据图5a和5b的原理,可提供具有反向于氟化的流的再生。

[0225] 在未示出的第二阶段中,氟化和再生的设置在反应器之间反转。

[0226] 借助阀的组合提供从一个设置向另一个的变化:在所示的实例中,所述阀为位于第二反应器48a、48b上游的入口20、21处的阀20、21,位于第一反应器40a、40b下游的出口处的阀,和最后位于用于以HCC-240db进料的系统38处的HCC-240db阀51。

[0227] 另一替代性形式在图10中示出。它类似于图7的实施方式。在该替代性方式中,仅在所述两个反应器的一个(即第二反应器48)上提供相对于氟化的顺序再生(且不是同时再生)。

[0228] 为此目的,用于以再生流进料的系统49在第二反应器48的入口处连接,且用于收

集得自再生的气体流的系统50在第二反应器48的出口处连接。入口处的阀系统20和出口处的阀系统30可将第二反应器48切换至氟化模式或再生模式。

[0229] 应该注意,氟化流和再生流可同向或反向。

[0230] 还应该注意,除第二反应器48的再生手段之外或者作为第二反应器48的再生手段的替代还可提供保证在第一反应器40处的再生的相同手段。

[0231] 另一个替代性形式在图11中示出。它和图7的实施方式类似。在该替代性形式中,在两个反应器(即第一反应器40和第二反应器48)上同时提供相对于氟化的顺序再生(且不是同时再生)。

[0232] 为此目的,用于以再生流进料的系统49在第二反应器48的入口处连接,且用于收集得自再生的气体流的系统50在第一反应器40的出口处连接。入口处的阀系统20和出口处的阀系统30可将反应器40、48切换至氟化模式或再生模式。

[0233] 应该注意,氟化流和再生流可同向或反向。

[0234] 可类似地通过用另一种初始预备化合物代替HCC-240db(且通过用另一种含氯化合物代替HCF0-1233xf)解读本文已经描述的关于在两个阶段制备HF0-1234yf的一切内容。类似地,本文已经描述的内容可类似地应用于其它HF0-1234化合物的制备。

[0235] 用于实施发明的另一种可能性包括:一方面,从预备化合物制造含氯化合物(例如由HCC-240db或类似物制造HCF0-1233xf),且另一方面,从含氯化合物制造HF0-1234(例如由HCF0-1233xf制造HF0-1234yf),独立地且分开地实施,例如在两个阶段之间通过分离、储存和/或输送含氯化合物,和通过在第一阶段、或第二阶段、或两者独立地进行根据发明的交替再生。

[0236] 获得的产物

[0237] 在反应阶段期间不存在或几乎不存在氧气的结果是涉及分子的燃烧或分解反应的杂质的含量减少。杂质为碳的氧化物或二氧化物且还为包含比初始的含氯产物更少碳原子的分子。

[0238] 因此,发明可获得比现有技术包含更少氯甲烷(HCC-40)和1,1-二氟乙烷(HFC-152a)的HF0-1234(和特别地HF0-1234yf)的流。实际上,这些化合物和HF0-1234yf形成共沸混合物,使得难以对它们进行纯化。

[0239] 发明还可获得比现有技术包含更少氟甲烷(HFC-41)和二氟甲烷(HFC-32)的HF0-1234(和特别地HF0-1234yf)的流。实际上,已知的是,这些化合物是极易燃的。

[0240] 因此,这些化合物在HF0-1234流中各自的摩尔比优选小于100ppm且更特别地小于50ppm。

[0241] 根据一项实施方式,该流包含HF0-1234(优选HF0-1234yf)和还包含1-50ppm的HCC-40、1-50ppm的HFC-152a、1-50ppm的HFC-41和1-50ppm的HFC-32。

[0242] 根据一项实施方式,该流基本不含有和优选不含有HCC-40。

[0243] 根据一项实施方式,该流基本不含有和优选不含有HFC-152a。

[0244] 根据一项实施方式,该流基本不含有和优选不含有HFC-41。

[0245] 根据一项实施方式,该流基本不含有和优选不含有HFC-32。

[0246] 根据一项实施方式,该流以重量计包含至少98%、优选至少99%和特别地至少99.5%、甚至至少99.8%的HF0-1234。

[0247] 所考虑的HF0-1234流为在用于氟化含氯化合物以产生HF0-1234的反应器的出口处获得的流(在图中的用于收集产物流的系统3a中取出的流),或在分离单元的出口处获得的流(在图中的第一收集管道43中取出的流),或在分离HF0-1234和氢氯酸之后还更晚获得的流。

[0248] 更进一步地,不存在氧气或几乎不存在氧气也可以获得较大的纯度氢氯酸流,使得更容易有价值地回收。因此,在从HF0-1234分离之后回收的氢氯酸的流优选地不含有(或基本上不含有)三氟乙酸、COF<sub>2</sub>或COFC1。

#### [0249] 实施例

[0250] 以下实施例对发明进行说明而不是对其加以限制。

[0251] 装备有HF进料、新鲜的有机产物进料、用于另一种气态化合物的可用(有效)共同进料和用于进料得自未转化的反应物的再循环的管道的气相氟化反应器是可用的。

[0252] 得自该反应器的气流的流出物送至用套管冷却的管道,这可将反应产物在它们被引入到蒸馏塔中之前使其冷却和部分地凝结。因此,该部分凝结的流输送到具有1.5m高度的填充有Sulzer型金属填充物的蒸馏塔,其促进上述的气流和下降的液体回流(逆流)之间的交换。蒸馏塔在塔底处装备有锅炉且在顶部处装备有凝结系统。该分离单元可分离主要由所需产物(HF0-1234yf)和副产物HC1组成的顶部流。较大或较少量的副产物HFC-245cb也存在。塔底流主要由HF和未转化的反应物(HCF0-1233xf)和还有由HF加合到HF0-1234yf而得到的副产物HFC-245cb组成。该塔底流随后再循环到气相反应器。痕量的杂质存在于各所述流中。

[0253] 180ml的基于铬的体相(bulk)催化剂被引入到由Inconel制成的反应器中。其首先在501/h的氮气下在大气压力下在275°C进行经历一整夜的干燥时间段。随后,在保持所述氮气且仍然在275°C下,逐渐添加HF流直至获得1mol/h的流速。该处理保持过夜。随后停止氮气,且将炉温提高至350°C。由此在纯的HF下的处理也保持过夜。最后,施加至少24h在51/h的空气下的处理。

[0254] 在用于活化催化剂的处理之后,将反应物HCF0-1233xf和HF引入到再循环环管中以填充所述设备的该部件,同时保持25的氢氟酸对有机化合物的摩尔比。通过将再循环环管中存在的液体进料到气相反应器而进行引发(预热器保证反应物的预先气化)。所述系统在未转化的反应物(其被再循环)、所形成的产物(其从系统排出并在系统外部收集)、和新鲜的反应物(其被连续地进料以准确地补偿所排出的产物的量)之间逐渐变得平衡。因此,蒸馏塔中的液体水平保持恒定。

[0255] 催化剂的转化随时间而变化且逐渐下降。当转化率下降到低于50%时,对所述催化剂施加使用空气的再生处理。该处理可完全恢复所述催化剂的初始活性。

[0256] 所述转化率由在反应器的入口处测量的HCF0-1233xf的摩尔含量(再循环的新鲜的有机化合物之和)和在反应器出口处测量的HCF0-1233xf的含量计算得出。

#### [0257] 实施例1-在空气存在下的催化结果

[0258] 在以下操作条件下进行试验:催化剂是新鲜再生的,HF对有机化合物的摩尔比为25,气相接触时间为15秒,温度为350°C,且加入相对于所引入的有机化合物之和为10摩尔%的氧气。随时间获得的HCF0-1233xf的转化率在下表1中给出。在该试验期间,通过气相色谱法对离开蒸馏塔顶的气流进行分析。分析结果在下表2中给出(作为GC面积%的值)。

[0259] 实施例2-在不存在空气情况下的催化结果

[0260] 同样地采用实施例1的程序,但是不向气相添加补充的氧气。随时间获得的转化率结果在下表1中给出。离开蒸馏塔的气流的分析结果在下表2中给出(作为GC面积%的值)。碳氧化物以及C<sub>1</sub>和C<sub>2</sub>的杂质显著减少。所需产物HF0-1234yf和可再循环的副产物HFC-245cb之和的纯度增大。

实施例 1		实施例 2	
时间(h)	HCFO-1233xf 的转化率(%)	时间(h)	HCFO-1233xf 的转化率(%)
4	78.6	15	77.6
8	77.4	19	78.5
12	76.3	24	77.8
16	77.2	27	78.3
21	78.7	31	76.9
28	76.2	35	74.5
32	76.8	39	72.8
36	76.9	43	71.7
40	75.9	48	72.7
48	75.6	51	72.9
52	73.4	55	73.2
60	73.4	59	73.6
64	72.1	63	74.1
71	70.2	71	70.9
80	67.8	82	70.9
84	65.0	86	69.4

[0262] 表1

[0263]

所检测到的产物	实施例1	实施例2
CO	3.2	0.22
CO <sub>2</sub>	1.39	0.04
F23	0.13	Nd
F41	0.06	Nd
F32	0.03	Nd
F125	0.17	Nd
三氟丙炔	0.08	0.02
F143a	0.36	0.04
F1234yf+245cb	93.19	98.03
F40	0.26	Nd
F152a	0.02	Nd
F1234zeE	1.10	1.62
F1233xf	0.01	Nd

[0264] 表2

[0265] Nd:未检测到

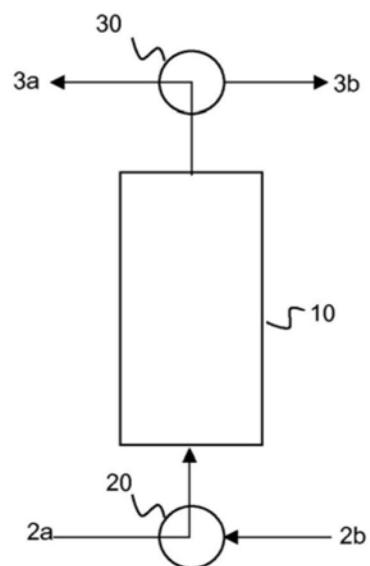


图1a

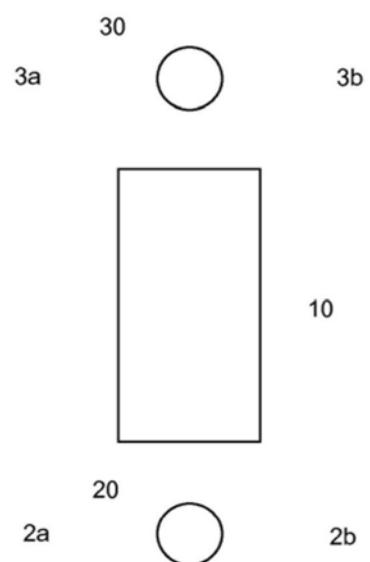
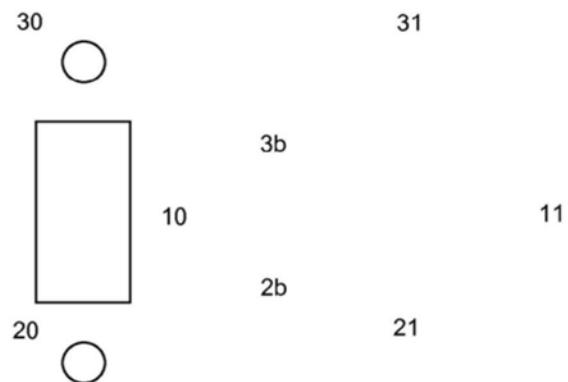


图1b

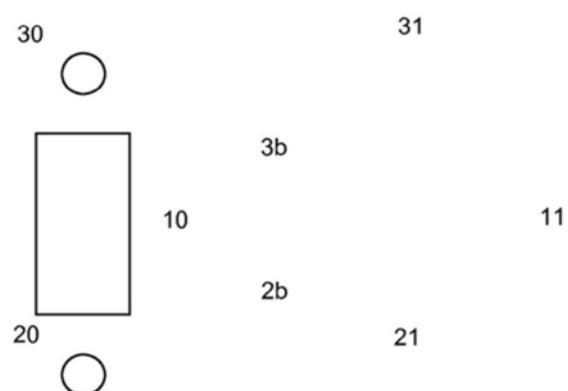
3a



2a

图2a

3a



2a

图2b

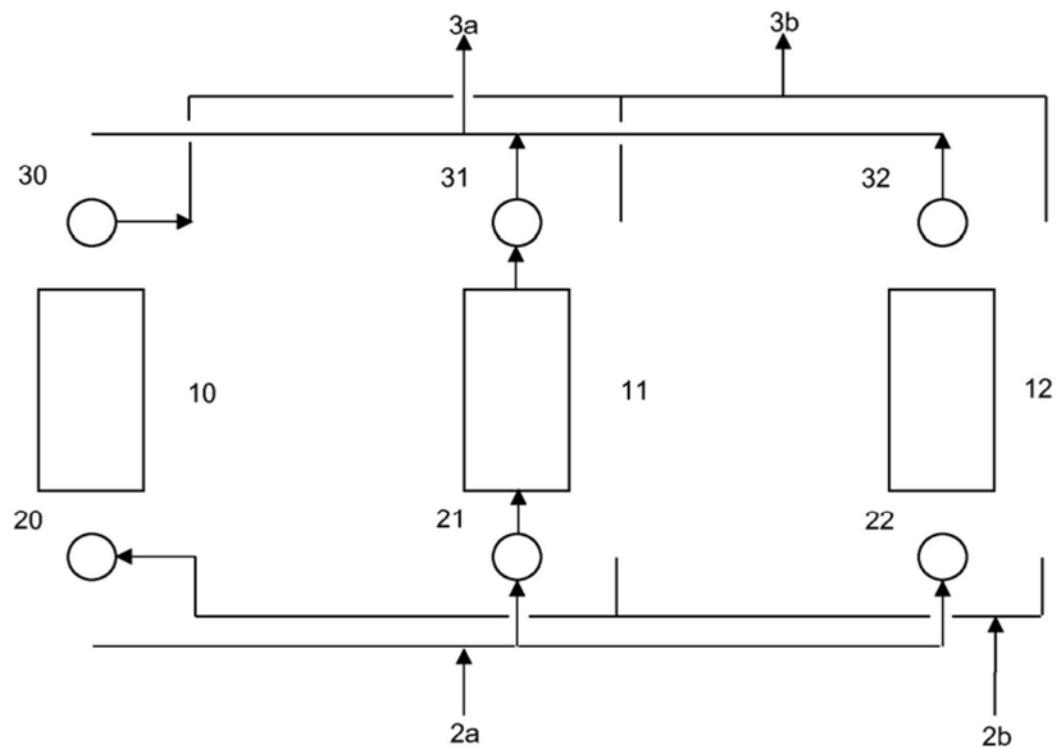


图3

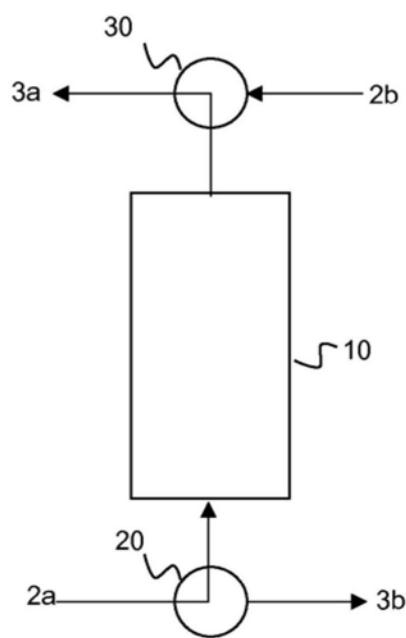


图4a

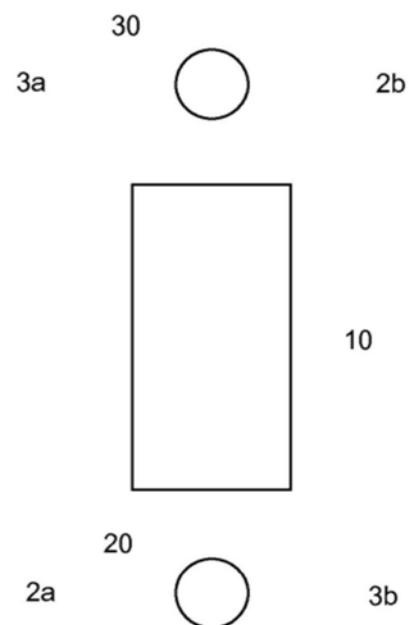


图4b

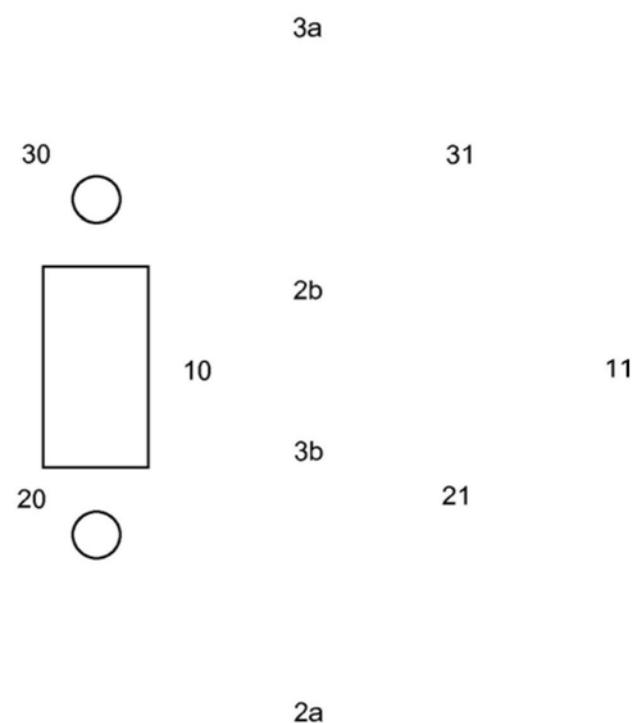
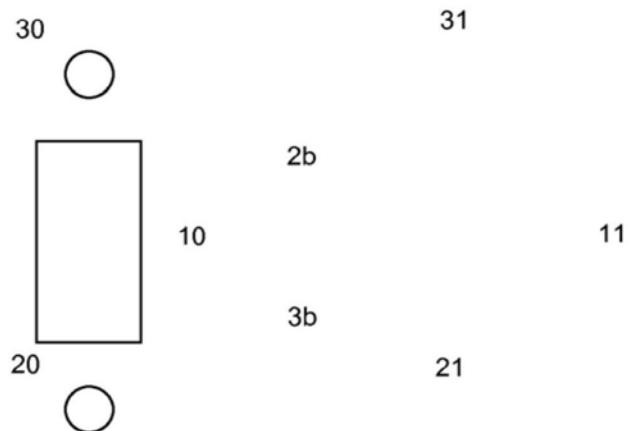


图5a

3a



2a

图5b

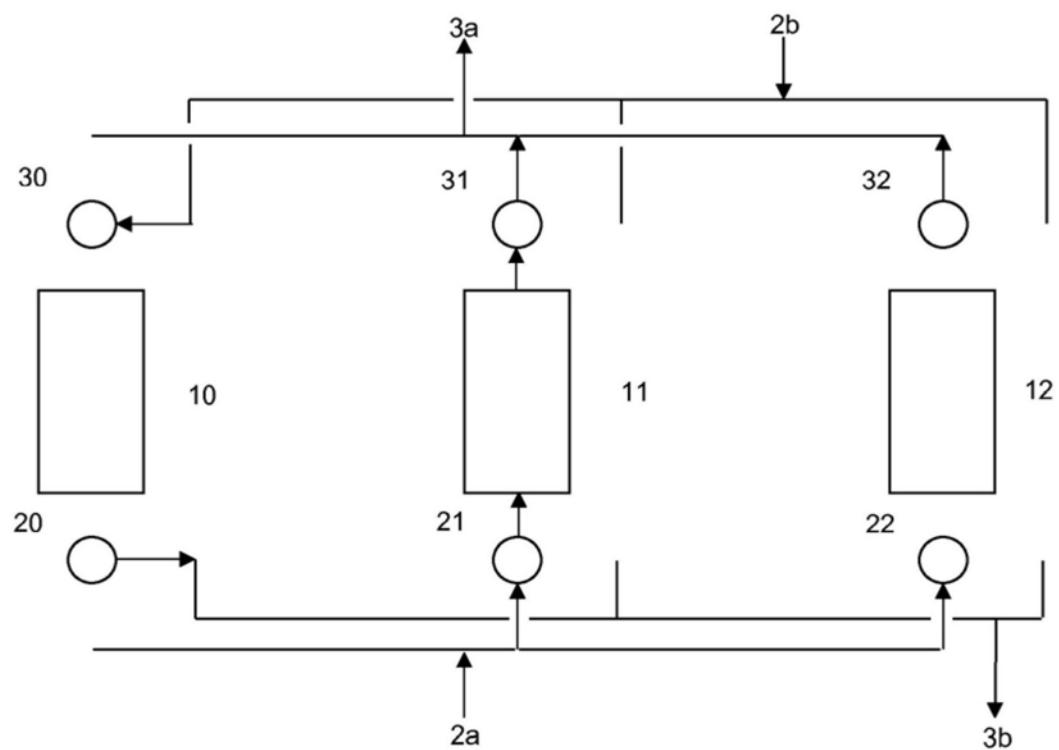


图6

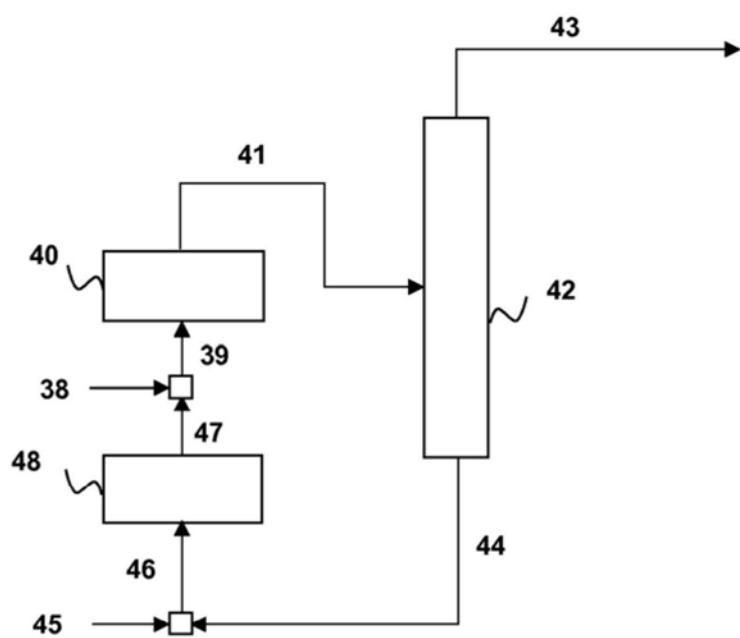


图7

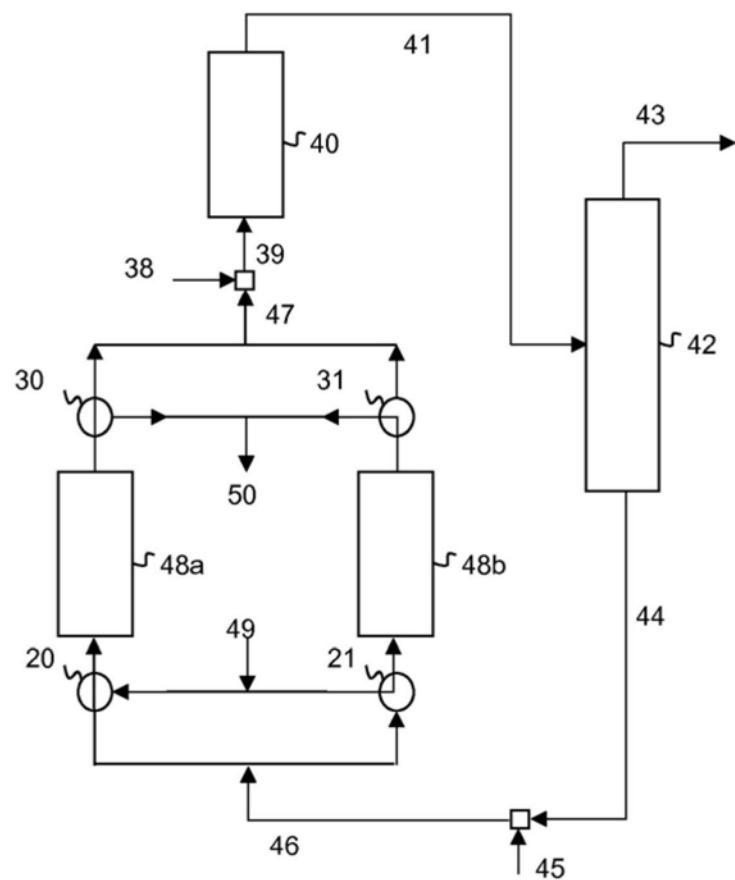


图8

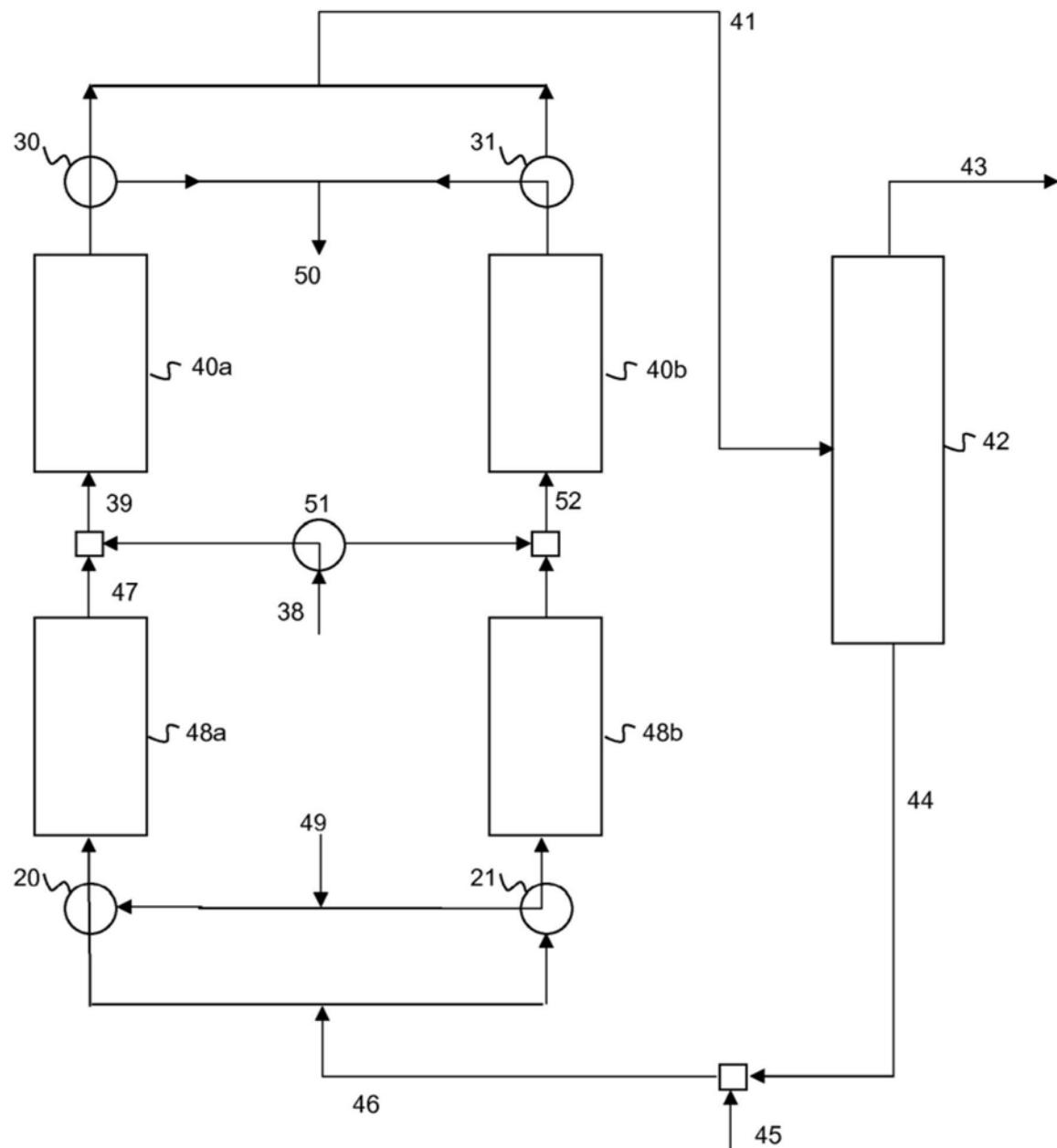


图9

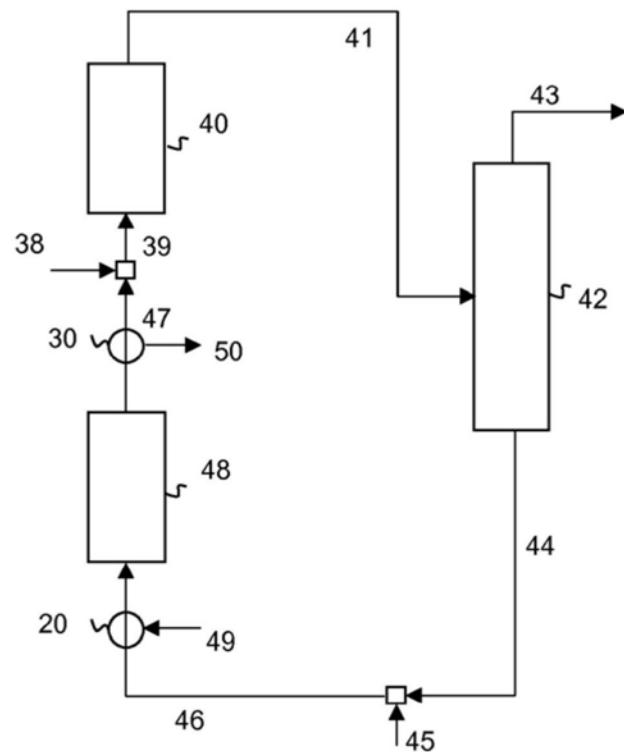


图10

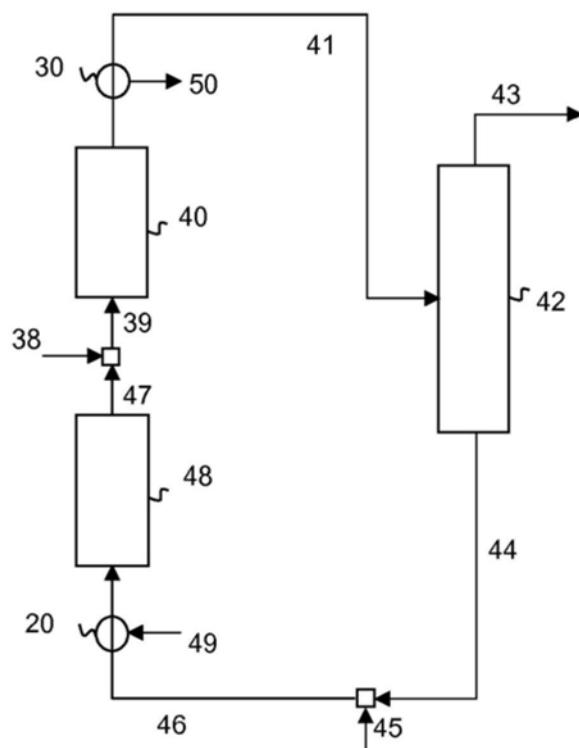


图11